

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-229386

(43)Date of publication of application : 26.09.1988

(51)Int.Cl.

G01T 1/04

C08K 3/00

C08K 5/00

C08L101/00

(21)Application number : 62-061375

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1987

(72)Inventor : KAWAMURA FUMIO
AZUMA TAKAO

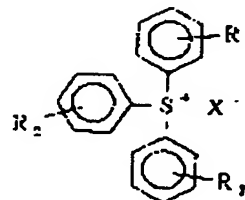
(54) RADIATION DETECTION COMPOSITION AND SHEET FOR MEASURING RADIATION DOSE

(57)Abstract:

PURPOSE: To measure radiation exposure very easily, by having a triarylsulfonium salt and an electron-donating and color forming organic compound contained to cause remarkable color changes according to radiation exposure.

CONSTITUTION: A triarylsulfonium salt used in a composition is a compound as given by the formula I (wherein R₁, R₂ and R₃ represent hydrogen, alkyl group, alkoxy group or halogen, provided that they may be different. X⁻ represents ClO₄⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻ or the like) and is, for example, triphenylsulfonium perchlorate and triphenylsulfonium tetrafluoroborate.

The electron donating organic compound herein used is normally colorless or light color and forms color with the action of active species such as Lewis acid and Broensted acid by nature. This facilitates the measurement of exposure by preparing a reference for exposure of a radiation and changes in color beforehand.



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAA/V0001SDA3000000000>

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-229386

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月26日

G 01 T 1/04

C 08 K 3/00

C 08 L 101/00

K A A

K A J

L S Y

8406-2G

6845-4J

6845-4J

7019-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 放射線検知組成物および放射線線量測定用シート

⑯ 特 願 昭62-61375

⑰ 出 願 昭62(1987)3月18日

⑱ 発 明 者 河 村 史 生 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内
 ⑲ 発 明 者 東 孝 雄 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内
 ⑳ 出 願 人 株式会社 巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

日 月 年 頁

1. 発明の名称

放射線検知組成物および放射線線量測定用シート

2. 特許請求の範囲

1) トリアリールスルホニウム塩および電子供与性呈色性有機化合物を含むことを特徴とする放射線検知組成物。

2) 支持体上にトリアリールスルホニウム塩および電子供与性呈色性有機化合物を含む層を設けることを特徴とする放射線線量測定用シート。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は電子線、 γ 線などの放射線の線量測定装置として放射線検知組成物およびそれを用いた放射線線量測定用シートに関するものである。

<従来の技術>

近年、電子線、 γ 線などの高エネルギー放射線を用いる処理プロセスが産業の幅広い分野で用い

られている。これらの例としては医療器具の殺菌、食品の滅菌、馬鈴薯などの発芽防止、電線の架橋、発泡ポリオレフィンの製造、熱収縮チューブの製造などがある。さらに最近では放射線の高いエネルギーによってポリマーを硬化する等の技術が印刷インキ、塗料、エレクトロニクス、接着剤などの化学工業分野で開発、実用化されている。

このような放射線処理において、放射線の照射線量は最も重要な因子であり、線量を測定する装置(以下線量計と略する)として、従来様々な技術が公知である。例えば放射線の透過や吸収を利用するフィルム線量計があり、具体的には $\lambda=510\text{nm}$ および 600nm の光の透過率変化を利用するラジオクロミックフィルム、 $\lambda=280\text{nm}$ の吸光度で測定するCTA(三酢酸セルロース)フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルムなどの線量計がある。また、放射線照射による色素の色調変化を利用するラベル型の線量計も用いられている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、従来の線量計では、例えばフィルム線量計の場合、線量の算出に分光光度計を使用するため、測定の迅速性と簡便性に問題点がある。一方、ラベル型線量計ではその色調変化を肉眼で観察できるため算定時間が短く、しかも特別な付属装置を必要としないという利点はあるが、例えば濃緑から黄緑、橙を経て赤に変化するというような1つの有色から別の種類の有色への色調変化を利用するため照射線量に応じた色変化を肉眼で識別することが必ずしも容易ではなく、特に10メガラド以下の照射線量を定量化することは困難であった。

<問題点を解決するための手段>

本発明は前記の従来の放射線線量計の欠点を改良して、必要な性能を満足する新規な放射線検知材料を提供するものである。

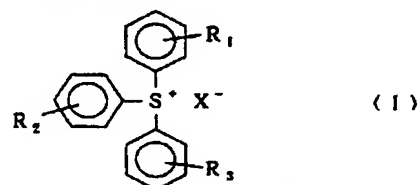
本発明者は電子線、 γ 線などの放射線照射により発生する活性種の反応性に着目し、この活性種と各種化合物との反応性を種々検討した結果、放射線照射によりルイス酸、ブレンステッド酸のよ

うな活性種を発生するトリアリールスルホニウム塩と、この活性種の作用により可視的な色変化を示す電子供与性有機化合物との組み合わせを用いると放射線照射線量に応じて顕著な色変化を示す現象を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明はトリアリールスルホニウム塩と、電子供与性有色有機化合物とを含むことを特徴とする放射線検知組成物、および該組成物を含む層を支持体上に設けることを特徴とする放射線線量測定用シートを提供するものである。

まず本発明の放射線検知組成物の構成について説明する。

本発明の組成物に用いられるトリアリールスルホニウム塩は一般式(1)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素、アルキル基、ア

ルコキシ基、ハロゲンを示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ異なってもよい。また X^- は ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- などを表わす)で表わされる化合物、例えば

トリフェニルスルホニウムパークロレート

トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート

4-トリルジフェニルスルホニウムパークロレート

4-トリルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート

4-トリルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート

4-トリルジフェニルスルホニウムヘキサフル

オロアンチモネート

4-トリルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート

4,4'-ジトリルフェニルスルホニウムパークロレート

4,4'-ジトリルフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート

4,4'-ジトリルフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート

4,4'-ジトリルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

4,4'-ジトリルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート

4,4',4'-トリトリルスルホニウムパークロレート

4,4',4'-トリトリルスルホニウムテトラフルオロボレート

4,4',4'-トリトリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート

4,4',4'-トリトリルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

特開昭63-229386 (3)

4,4'-トリトリルスルホニウムヘキサフルオ
ロアルセネート
4-メトキシトリフェニルスルホニウムパー
クロレート
4-メトキシトリフェニルスルホニウムテトラ
フルオロボレート
4-メトキシトリフェニルスルホニウムヘキサ
フルオロフォスフェート
4-メトキシトリフェニルスルホニウムヘキサ
フルオロアンチモネート
4-メトキシトリフェニルスルホニウムヘキサ
フルオロアルセネート
4,4'-ジメトキシトリフェニルスルホニウムパー
クロレート
4,4'-ジメトキシトリフェニルスルホニウムテ
トラフルオロボレート
4,4'-ジメトキシトリフェニルスルホニウムヘ
キサフルオロフォスフェート
4,4'-ジメトキシトリフェニルスルホニウムヘ
キサフルオロアンチモネート

4,4'-ジメトキシトリフェニルスルホニウムヘ
キサフルオロアルセネート
4,4'-ジ-tert-ブチルトリフェニルスルホニ
ウムパークロレート
4,4'-ジ-tert-ブチルトリフェニルスルホニ
ウムテトラフルオロボレート
4,4'-ジ-tert-ブチルトリフェニルスルホニ
ウムヘキサフルオロフォスフェート
4,4'-ジ-tert-ブチルトリフェニルスルホニ
ウムヘキサフルオロアンチモネート
4,4'-ジ-tert-ブチルトリフェニルスルホニ
ウムヘキサフルオロアルセネート
4-メチル-4'-メトキシトリフェニルスルホ
ニウムパークロレート
4-メチル-4'-メトキシトリフェニルスルホ
ニウムテトラフルオロボレート
4-メチル-4'-メトキシトリフェニルスルホ
ニウムヘキサフルオロフォスフェート
4-メチル-4'-メトキシトリフェニルスルホ
ニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-メチル-4'-メトキシトリフェニルスルホ
ニウムヘキサフルオロアルセネート

などをあげることができる。

本発明で使用される電子供与性有機化合物は通
常無色または淡色で、ルイス酸、ブレンステッド
酸のような活性種の作用で発色する性質を有す
る。代表的な化合物としてはトリフェニルメタン
フタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、
インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ロ
ーダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、イ
ンドリン類、トリアリールメタン類、アザフタリ
ド類等であり、これらの化合物の同種または異種
のものを2つ以上組み合わせて使用してもよい。
次に具体例を示すと、クリスタルバイオレットラ
クトン、マラカイトグリーンラクトン、ミヒラー
ズヒドロール、3-ジエチルアミノ-7-クロロ
フルオラン、3-メチルアミノ-6-クロロフル
オラン、3-ジメチルアミノベンゾ- α -フルオ
ラン、3-ジエチルアミノ-6-アミノフルオラ
ン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-ジエチルア

ミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジ
エチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラ
ン、3-N-メチル-N-n-プロピルアミノ-
6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-
エチル-N-イソベンチルアミノ-6-メチル-
7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-
メチル-7-アニリノフルオラン、N-(2,3-
ジクロロフェニル)-ロイコオーラミン、N-ベ
ンゾイルオーラミン、N-フェニルオーラミン、
ローダミンBラクタム、ローダミンBラクトン、
2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3,3'-
ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコ
メチレンブルー、ベンゾイルロイコメチレンブル
ー、3,7-ビス(ジメチルアミノ)-10-ベンゾ
イルフェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ
-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジ
ン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-ピリ
ジノベンゾイル)フェノチアジン、3,7-ビスジ
メチルアミノ-10-[4'-ビス(4',4'-ジメチ
ルアミノフェニル)メチルアミノベンゾイル]

特開昭63-229386(4)

フェノチアジン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-フルオロフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メトキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)(4-ジベンジルアミノフェニル)メタン、ビス[4-ジ(p-トリル)アミノ-2-メチルフェニル]フェニルメタン、1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3,5-ジ-p-トリル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3,5-ビス(p-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-スチリル-5-フェニル-2-ピラゾリン、1-フェ

ニル-3-(p-メトキシスチリル)-5-(p-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノスチリル)-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリンなどがある。

本発明の組成物においてトリアリールスルホニウム塩と電子供与性有機化合物の使用割合はトリアリールスルホニウム塩1重量部に対し、電子供与性有機化合物が0.01~1000重量部、好ましくは0.1~100重量部である。

次に本発明の放射線検知組成物を用いた放射線線量測定用シートについて説明する。

本発明でいう放射線線量測定用シートは、前記構成よりなる放射線検知組成物を被膜形成性のある適当な高分子バインダーと共に溶媒に溶解し、支持体上に塗布することにより得ることができる。かかる高分子バインダーとしては、例えばエチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシブ

ロビセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩などのセルロース誘導体、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびこれらの共重合体等のアクリル樹脂、シリコン、アルキッド、ポリアミド、線状ポリエステルのような塗料用樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、芳香族ポリエステルのような溶剤可溶性エンジニアリングプラスチック、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体などの共重合体などがあり、又、溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどが適用される。

これらの組成物を調整した塗液を用いて、従来公知の塗工方法によって塗工・乾燥すればよい。この際、必要に応じて本発明の効果を害しない程度で紫外線吸収剤、酸化防止剤、チタン白、アルミナなどの隠ぺい剤、シリカ粉末などの増粘剤、染料、顔料などの色調調整剤等を塗液に配合することができる。

また、支持体としては紙、プラスチックフィルム、金属フィルム、金属フィルムを貼り合わせた紙またはプラスチックフィルム、金属あるいは金属酸化物、金属硫化物などを真空蒸着、スパッタ蒸着させた紙またはプラスチックフィルム、ガラス板、金属板など任意のものを使用することができる。

また、本発明の放射線線量測定用シートにおいて接着層を設けることによって、該測定用シートはラベル等として簡便に使用することができる。ここで接着層としては、例えば粘着剤層(通常セパレータを表面に貼着する)や再湿接着剤層などが適用される。なお、接着層は支持体側、放射線

検知組成物を含む層の側、のどちら側に設けても良い。

< 作 用 >

本発明による放射線検知組成物は、例えば⁶⁰Coから放射されるγ線あるいは工業用電子線照射装置から放射される電子線などの放射線によって鮮明な色の変化を示す。この場合、本発明の放射線検知組成物は放射線の照射線量に応じて黒色または淡色から鮮明な色調への変化をおこすものであり、これにより色の変化による放射線の照射線量の測定を可能にしたものである。

< 実施例 >

次に本発明を実施例によって説明する。これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例中の部は重量部である。

実施例 1

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 3-N-エチル-N-n-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 8 部 |
| トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート | 2 部 |

| | |
|---------------------------------|-------|
| ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン | 8.5 部 |
| 4-トリルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート | 1.5 部 |
| ポリカーボネート | 20 部 |
| 1,1,2-トリクロロエタン | 100 部 |

実施例 1 と同様の手順により、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が 3 g/d になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

実施例 4

| | |
|-------------------------------------|-------|
| 3-ジエチルアミノベンゾ-α-フルオラン | 5 部 |
| 4,4'-ジ-tert-ブチルトリフェニルヘキサフルオロフォスフェート | 5 部 |
| エチレン-酢酸ビニル共重合体 | 25 部 |
| トルエン | 100 部 |
| 酢酸イソブチル | 30 部 |

実施例 1 と同様の手順により、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が 2 g/d になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを

| | |
|------------|------|
| ポリビニルブチラール | 20 部 |
| トルエン | 60 部 |
| 2-ブタノン | 40 部 |

上記の組成にて攪拌、溶解して得た溶液をポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が 5 g/d になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

実施例 2

| | |
|----------------------------------|------|
| 3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン | 7 部 |
| 4-メトキシトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート | 3 部 |
| 飽和ポリエステル | 30 部 |
| トルエン | 50 部 |
| 2-ブタノン | 50 部 |

実施例 1 と同様の手順により、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が 6 g/d になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

実施例 3

得た。

実施例 5

| | |
|---|------|
| 2-(4-ドデシキオキシ-3-メトキシステリル)キノリン | 4 部 |
| 4-メチル-4'-メトキシトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート | 6 部 |
| エチルセルロース | 10 部 |
| 2-ブタノン | 80 部 |

実施例 1 と同様の手順により、ポリエステルシート上に乾燥時の塗膜重量が 6 g/d になるように塗工して、本発明の放射線線量測定用シートを得た。

以上の実施例 1～5 にて得られた放射線線量測定用シートを、加速電圧 175 kV の電子線照射装置により電子線を照射し、照射線量と色の関係を検討した。電子線の照射線量は CTA フィルム線量計で測定し、色差は照射線量 0 の時の色を基準にして LAB 座標系で計算した。その結果を表 1 に示す。

特開昭63-229386 (6)

表 1

| サンプル 照射線量 | 実例 1 | | 実例 2 | | 実例 3 | | 実例 4 | | 実例 5 | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 色相 | 色差 | 色相 | 色差 | 色相 | 色差 | 色相 | 色差 | 色相 | 色差 |
| 0.0055 | 無色 | 0 | 無色 | 0 | 無色 | 0 | 無色 | 0 | 無色 | 0 |
| 0.5 | 淡灰色 | 3.5 | 淡黄色 | 3.0 | — | — | 淡黄色 | 2.5 | 淡黄色 | 5.3 |
| 1 | — | 6.7 | — | 5.3 | 淡緑色 | 2.5 | — | 4.3 | — | 10.5 |
| 2 | — | 11.5 | — | 10.2 | — | 5.2 | — | 8.4 | — | 21.0 |
| 3 | 灰色 | 18.3 | 灰色 | 16.0 | — | 8.0 | — | 12.5 | 黄色 | 32.1 |
| 4 | — | 25.1 | — | 20.1 | — | 10.3 | 黄色 | 17.0 | — | 42.0 |
| 5 | — | 30.0 | — | 27.3 | — | 12.8 | — | 21.0 | — | 52.6 |
| 6 | 暗灰色 | 37.1 | — | 33.1 | — | 17.1 | — | 26.3 | 暗黄色 | 67.1 |
| 8 | — | 49.3 | 濃黄色 | 41.0 | — | 20.3 | — | 33.1 | — | 80.3 |
| 10 | 無色 | 52.6 | — | 52.5 | — | 26.2 | — | 40.2 | — | — |
| 12.5 | — | 76.8 | — | 65.1 | — | 33.0 | 濃黄色 | 52.4 | — | — |
| 15 | — | 81.0 | — | 76.8 | — | 38.0 | — | 63.0 | — | — |
| 20 | — | — | — | — | 濃緑色 | 53.0 | — | 78.2 | — | — |
| 25 | — | — | — | — | — | 65.0 | — | — | — | — |
| 30 | — | — | — | — | — | 75.1 | — | — | — | — |

表1の結果から明らかなように本発明に係る放射線感受性組成物は、照射前は無色であるが、照射線量が増すに従ってその色相が変化する。そして照射線量0の試料との色差は照射線量に比例して増加する。従って、照射線量と色の变化の標準を作成しておくことにより、照射線量を熟練技術がなくても容易に測定することができた。

<発明の効果>

本発明の放射線検知組成物およびそれを用いた放射線線量測定用シートは放射線照射線量に応じた色変化を生じるので、あらかじめ放射線の照射線量と色の变化の標準を作成しておくことにより、特に熟練技術および特別の装置を必要とすることなく極めて容易に放射線照射線量を測定できるものである。また、分光光度計、色差計、反射濃度計などを用いて色の分析を行えば、更に精度よく放射線の照射線量を測定することができる。

特許出願人

株式会社 巴川 製紙所